

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-195062

(43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.Cl.

C23C 22/27

C23C 2/06

C23C 2/26

C23C 28/00

(21)Application number : 08-006671

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 18.01.1996

(72)Inventor : KOBAYASHI TAKUYA
NAKAMOTO TADASHIGE
KAJITA TOMIO

(54) PRODUCTION OF HOT DIP GALVANIZED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE, BLACKENING RESISTANCE AND SCRATCHING RESISTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a steel excellent in scratching resistance in addition to both characteristics of corrosion resistance and blackening resistance without executing special treatment such as pretreatment by treating the surface of a galvanized steel sheet by a chromate soln. contg. the organic acid salt of Co and or Ni.

SOLUTION: The surface of a hot dip galvanized steel sheet is treated by a chromate soln. contg. one or more kinds among the organic acid salt of Co and/or Ni. Thus, its corrosion resistance and blackening resistance can be improved over a long period without executing pretreatment before the chromate treatment to obtain the improvement of the production efficiency, and furthermore, the effect of improving its scratching resistance can be obtd. Moreover, it is recommended that Al is incorporated by ≥ 4 mass% into the plating layer of the galvanized steel from the viewpoint of obtaining excellent corrosion resistance. It is recommended that the chromate treating soln. contains one or more kinds among the organic acid salt of Co and/or Ni together with chromic acid and a chromic acid-reduced substance as the main components, and oxalic acid, formic acid or acetic acid used as the organic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the melting zinc system plating steel plate characterized by to manufacture the melting zinc system plating steel plate which is the approach of manufacturing the plating steel plate with which the clo mate coat was given on the melting zinc system plating steel plate, and was excellent in corrosion resistance, blackening resistance, and a sex with a crack-proof by processing the front face of this plating steel plate with the clo mate solution containing at least one sort of organic-acid salts of Co and/or nickel.

[Claim 2] The plating layer of said melting zinc system plating steel plate is the manufacture approach according to claim 1 which is what contains aluminum more than 4 mass %.

[Claim 3] metal Cr:10-150mg in a clo mate coat/m², and a list -- the total in a clo mate coat -- the manufacture approach according to claim 1 or 2 of satisfying the amount of Cr coating weight (metal Cr conversion):metal Co(es), and/or the mass ratio of amount =of metal nickel1:0.01-0.5.

[Claim 4] The organic acid in said organic-acid salt is the manufacture approach according to claim 1 to 3 which is oxalic acid, a formic acid, or an acetic acid.

[Claim 5] The manufacture approach according to claim 1 to 4 which contains a chromic-acid reduction object at a rate of 10 - 50 mass % to the total quantity of a chromic acid and a chromic-acid reduction object in said clo mate solution.

[Claim 6] The organic-acid salt concentration in said clo mate solution is the manufacture approach according to claim 1 to 5 which is 0.1-25g/l.

[Claim 7] furthermore, the inside of said clo mate solution -- as solid content -- at least one sort of metallic-oxide sols -- this -- the manufacture approach according to claim 1 to 6 contained with a metallic-oxide sol:chromic acid and the mass ratio of chromic-acid reduction object =0.5-5.0:1.

[Claim 8] Furthermore, the manufacture approach according to claim 1 to 7 which contains a phosphoric acid in said clo mate solution with a phosphoric-acid:chromic acid and the mass ratio of chromic-acid reduction object =0.01-0.5:1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach that the melting zinc system plating steel plate excellent in corrosion resistance, blackening resistance, and a sex with a crack-proof can be manufactured efficiently, without taking special measures, such as pretreatment, against a detail about the manufacture approach of a melting zinc system plating steel plate.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the history of the zinc system plating steel plate which contains aluminum more than 4 mass % also especially in a melting zinc system plating steel plate is comparatively short, since it has the outstanding corrosion resistance, it has spread through the construction field, the household-electric-appliances field, etc., and is also diversifying the application. And the method of performing chemical conversion, such as chromate treatment, to the front face of the above-mentioned melting zinc system plating steel plate for the purpose of the further corrosion resistance improvement is adopted. However, if fixed period storage of the melting zinc system plating steel plate which performed chromate treatment is carried out under heat and high humidity, the phenomenon which a steel plate discolors black in the shape of unevenness will be seen. Although this phenomenon is usually seen when chromate treatment is performed to a melting zinc system plating steel plate, it is seen notably [when aluminum content in a plating layer increases especially], and it is known that the appearance of a plating steel plate will discolor remarkably and will black-ize.

[0003] In using the above-mentioned melting zinc system plating steel plate, it had painted further to this steel plate until now, but using it with nakedness is increasing with expansion of an application, without painting. Therefore, the quality demand to the corrosion resistance and blackening resistance under no painting has come to be required severely much more.

[0004] Among these, as an approach of raising blackening resistance, the technique of following many is proposed, for example.

** How (JP,59-177381,A) to perform chromate treatment after processing a melting zinc system plating steel plate beforehand with the solution containing nickel ion and/or Co ion.

** How to process with the solution of pH 5-9 which contains at least one sort of Fe ion, nickel ion, and Co ion on the front face of zinc or a zinc system alloy before performing chromate treatment (JP,7-74461,B).

** How (JP,55-131178,A) to heat-treat and to perform chromate treatment subsequently after performing mechanical process processing of skin pass rolling etc. to a melting zinc system plating steel plate.

** How (JP,61-110777,A) to process in nickel ion content water solution, and to perform chromate treatment subsequently after an alkali water solution washes a melting zinc system plating front face.

** How (JP,63-166974,A) to perform chromate treatment after carrying out blasting processing of the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet.

[0005] However, each approach of these **s - ** needs pretreatment of processing with a predetermined

solution or performing heat-treatment and blasting processing before chromate treatment, in order to raise blackening resistance. Therefore, in the production process of a plating steel plate, the facility for performing such pretreatment is newly needed, and manufacture effectiveness is very bad.

[0006] Moreover, the approach of the above-mentioned ** or ** aims at improvement in blackening resistance by adding nickel, Co, etc. in the pretreatment solution before performing chromate treatment. In short, when Co or nickel deposits in the form of a metal or an oxide, the activity on the front face of plating falls to the active spot produced on the plating front face, consequently the improvement operation in blackening resistance by addition of these metals is considered that it can control advance of the corrosion based on a local battery, although it is as being indicated in the official report of the above-mentioned **. However, since the oxide film of the outermost layer was violently etched when pretreated with the nickel/Co content solution under the strong acid nature recommended by this approach, or strong-base nature (pH 1-4) (pH 11-13.5), even if blackening resistance improved, it turned out that corrosion resistance deteriorates remarkably.

[0007] Furthermore, although the problem of etching seen by the approach of the above-mentioned ** is not produced by the approach of the above-mentioned ** since it is pretreating by pH 5-9, there is a problem of needing separately to be furnished [which was mentioned above] new for pretreating like.

[0008] On the other hand, the approach of carrying out surface treatment of the plating steel plate with the chromate treatment liquid containing Co salt of a chromic anhydride and an inorganic acid, a silica sol, a phosphoric acid, and a fluorine compound is proposed by JP,57-174469,A for the purpose of the corrosion resistance improvement in a melting zinc system plating steel plate. However, in order that the fluorine compound added in chromate treatment liquid may etch violently the oxide layer produced in the plating outermost layer, though corrosion resistance improves, it has the problem that blackening resistance falls.

[0009] Similarly, after processing a zinc front face by the aqueous acids which contain at least one sort of nickel, Co, and Fe beforehand, the method of improving paint film adhesion and the corrosion resistance of a paint postforming article is proposed by JP,56-69377,A by carrying out chromate treatment. Before carrying out chromate treatment, it is necessary to process separately by aqueous acids, and according to this approach, corrosion resistance may be improved, but there are manufacture effectiveness and a problem on a facility. Furthermore, by this approach, it is not taken into consideration at all about blackening resistance.

[0010] Thus, it cannot be said that each approach mentioned above is an approach of manufacturing efficiently the plating steel plate possessing both the properties of corrosion resistance and blackening resistance. Furthermore, although it had the fault that the oxide layer of a plating layer front face will be etched violently, with the above-mentioned conventional technique while corrosion resistance or blackening resistance improved, it is anxious for the approach such un-arranging is also avoidable.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made paying attention to the above-mentioned situation, and in addition to both the properties of corrosion resistance and blackening resistance, the purpose is in offering the approach of manufacturing efficiently, without performing special processing of pretreatment etc. for the melting zinc system plating steel plate which was further excellent in the sex with a crack-proof.

[0012]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of this invention which could solve the above-mentioned technical problem is an approach of manufacturing the plating steel plate with which the clo mate coat was given on the melting zinc system plating steel plate, and it has a summary at the place which manufactures the plating steel plate excellent in corrosion resistance, blackening resistance, and a sex with a crack-proof by processing the front face of this plating steel plate with the clo mate solution containing at least one sort of organic acid salts of Co and/or nickel.

[0013] In order to raise many of these properties further, it is desirable to provide the following requirements.

** Make aluminum contain more than 4 mass % in a plating layer.

** metal Cr:10 - 150 mg/m² in a clo mate coat, and a list -- the total in a clo mate coat -- consider as the amount of Cr coating weight (metal Cr conversion):metal Co(es), and/or the mass ratio of amount =of metal nickel:0.01-0.5.

** Let the organic acid in an organic-acid salt be oxalic acid, a formic acid, or an acetic acid.

** Make a chromic-acid reduction object contain at a rate of 10 - 50 mass % to the total quantity of a chromic acid and a chromic-acid reduction object in a clo mate solution.

** Carry out organic-acid salt concentration in a clo mate solution in 0.1-25g/l.

** further -- the inside of a clo mate solution -- as solid content -- at least one sort of metallic-oxide sols -- this -- contain with a metallic-oxide sol:chromic acid and the mass ratio of chromic-acid reduction object =0.5-5.0:1.

** Contain a phosphoric acid in said clo mate solution further with a phosphoric-acid:chromic acid and the mass ratio of chromic-acid reduction object =0.01-0.5:1.

[0014]

[Embodiment of the Invention] If this invention persons process a plating steel plate with the clo mate solution containing at least one sort of organic-acid salts of Co and/or nickel as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved Even if it does not perform conditioning before performing chromate treatment, while being able to aim at improvement in corrosion resistance and blackening resistance over a long period of time and obtaining improvement in manufacture effectiveness A header and this invention were completed for the effectiveness on the disposition with a crack-proof which was not expected at all being acquired from the conventional technique.

[0015] Hereafter, the manufacture approach of this invention is based and explained to the production process. First, although both a galvanized steel sheet and a zinc system plating steel plate can use the melting zinc system plating steel plate used as the negative, use of the zinc system plating steel plate which contains aluminum more than 4 mass % in a plating layer is recommended from a viewpoint of acquiring the especially excellent corrosion resistance. It is not limited, especially concerning elements other than aluminum, for example, Pb, Mg, Nb, etc. are mentioned. As for these element additions, it is desirable that it is below 0.1 mass % in total, and if they are this within the limits, they will not have a bad influence on corrosion resistance, blackening resistance, etc. which are made into the purpose by this invention. As an example of the melting zinc system plating steel plate used for this invention, Galle Hwang containing aluminum of 5 mass %, the gal barium containing aluminum of 55 mass %, etc. are mentioned.

[0016] Next, chromate treatment liquid is given to the front face of the above-mentioned plating steel plate. This chromate treatment liquid is useful for especially raising the corrosion resistance of a plating steel plate, blackening resistance, and a sex with a crack-proof, and it has the greatest description in this invention at the appearance by which many outstanding properties mentioned above even if it gave direct chromate treatment liquid to the front face of a plating steel plate are acquired from a viewpoint of manufacture effectiveness, and the point of having specified that presentation.

[0017] The chromate treatment liquid used for this invention contains at least one sort of organic-acid salts of Co and/or nickel while containing a chromic acid and a chromic-acid reduction object as a principal component.

[0018] Among these, as for a chromic-acid reduction object, it is desirable to contain at a rate of 10 - 50 mass % to the total quantity of a chromic acid and a chromic-acid reduction object (these may be hereafter called a chromic-acid compound collectively). It has big effect on the elution nature of Cr, or corrosion resistance, and the great portion of Cr to which that rate exists in a chromate film under by 10 mass % serves as Fusibility Cr, and under high humidity, this fusibility Cr will be eluted, and the content of a chromic-acid reduction object will produce clo mate unevenness etc., and will have a bad influence on an appearance. It is more than 20 mass % more preferably. On the other hand, when the content of a chromic-acid reduction object exceeds 50 mass %, it is Cr 2O₃ stable in a chromate film. It generates so much, and since the rate of Fusibility Cr of having a self-repair operation decreases, corrosion resistance deteriorates. It is below 40 mass % more preferably.

[0019] Moreover, in this invention, by this, it has the greatest description at the point which adds the organic-acid salt of Co and/or nickel in chromate treatment liquid, and while raising the corrosion resistance of a melting zinc system plating steel plate by leaps and bounds, blackening resistance is also raised, and a sex with a crack-proof can also improve to coincidence.

[0020] Thus, in this invention, the description is in the point of having used the organic-acid salt of Co and/or nickel, and when these inorganic-acid salts are used, sufficient effectiveness is not acquired. Although the reason is not clear, if a corrosion resistance case is considered, for example and an inorganic-acid salt will be used, association of the above-mentioned chromic-acid compound added in chromate treatment liquid, the metallic-oxide sol added if needed, or a phosphoric acid (a postscript is carried out) or association mutual [these] will be cut, and it will be thought that a corrosion-resistant improvement operation is reduced remarkably. On the other hand, since these association is further strengthened when using the organic-acid salt of the above-mentioned metal like this invention, it is thought that corrosion resistance may be improved remarkably.

[0021] moreover, as a reason whose blackening resistance improves by adding the organic-acid salt of Co and/or nickel As opposed to being etched to the oxide layer of the plating layer outermost layer, and blackening resistance falling with an inorganic-acid salt, since an etching operation is too strong with an organic-acid salt While an etching operation can prevent the fall of blackening resistance based on too much etching operation weakly therefore as compared with an inorganic-acid salt, it is thought that the remarkable improvement of a sex with a crack-proof can also be aimed at.

[0022] Furthermore, in this invention, especially Co and nickel are conventionally chosen among the heavy metal with which effectiveness was accepted in corrosion resistance etc. In order for these ion to stick to the active spot which exists in a plating front face and to control activation, it is thought that the reaction by chromate treatment can be advanced to homogeneity at the whole plating layer. The largest elements of this absorption are Co and nickel, and when other metallic elements are used, it is inferior in respect of corrosion resistance or blackening resistance.

[0023] As for the above Co which can demonstrate such an operation effectively, and/or the organic-acid concentration of nickel, it is desirable among chromate treatment liquid that it is 0.1-25g/l. In l., sufficient effectiveness as opposed to [g / // less than 0.1] corrosion resistance and blackening resistance in this organic-acid concentration is not acquired. A more desirable lower limit is 0.5g/l. On the other hand, even if the upper limit adds exceeding 25g/l., effectiveness is saturated, and it is economically useless. The optimal upper limit in consideration of the above-mentioned effectiveness and economical efficiency is 15g/l.

[0024] Moreover, it is not limited especially as an organic acid in the above-mentioned organic-acid salt, but a formic acid, a gluconic acid, an acetic acid, oxalic acid, a benzoic acid, etc. are mentioned. Also in it, a formic acid, an acetic acid, and oxalic acid are recommended in the semantics which aims at improvement in corrosion resistance, blackening resistance, and a sex with a crack-proof. Such an organic-acid salt may be used independently, or may use two or more sorts together.

[0025] It is desirable to consider as the total amount of Cr coating weight (metal Cr conversion):metal Co(es) in a clo mate coat and/or the mass ratio beyond amount =of metal nickel1:0.01 so that the addition of Above Co and/or nickel may demonstrate effectively the improvement effect of corrosion resistance, blackening resistance, and a sex with a crack-proof. It is 1:0.05 or more more preferably. On the other hand, even if the rate adds exceeding 1:0.5, the improvement operation of many above-mentioned properties is economically useless only by being saturated and cost costing dearly. It is 1:0.2 or less more preferably.

[0026] Moreover, it converts into Metal Cr and Cr content in a clo mate coat is 10-150mg/m². It is desirable. Cr content is 10 mg/m². In the following, since it is inferior to corrosion resistance and white rust is generated easily, it is not desirable. They are 20 mg/m² more preferably. It is above. On the other hand, Cr content is 150 mg/m². Even if it exceeds and adds, the effectiveness is saturated, a cost rise is caused, and also in order to obtain desired Cr content, fault, like there is the need of reducing manufacture line speed is produced. They are 50 mg/m² more preferably. It is the following.

[0027] In this invention, since the chromate treatment liquid which has such a presentation is given to

the front face of a plating steel plate and Co and nickel may be spread in a close coat even when the organic-acid salt of Co or nickel exists in the whole close layer, consequently the long duration after plating steel plate manufacture passes, it becomes possible to make many properties, such as blackening resistance, maintain for a long period of time. On the other hand, it is impossible for it to be consumed easily and to maintain properties, such as blackening resistance, over a long period of time at the conventional method beforehand processed with a Co/nickel content solution before performing chromate treatment, since Co and nickel of blackening resistance etc. effective in improvement exist only the plating layer outermost surface and near the interface of a close layer. Although the chromate treatment liquid which consists of the above-mentioned presentation is fundamentally used for this invention, in order to obtain the more excellent engine performance, it is desirable to make the following components contain further.

[0028] ** the inside of a close solution -- as solid content -- at least one sort of metallic-oxide sols -- this -- contain with a metallic-oxide sol:chromic acid and the mass ratio of chromic-acid reduction object = 0.5-5.0:1. Since the damage which a chromate film receives can be made to mitigate in the case of processing while having the effectiveness of the thickness of a chromate film increasing and raising corrosion resistance further if a metallic-oxide sol is contained in chromate treatment liquid when a physical impact is got, the corrosion resistance after shaping can be raised further. In order to demonstrate such an operation effectively, it is desirable to contain the solid content in an oxide sol at a rate more than the 0.5 mass section to the chromic-acid compound 1 mass section. It is more than the 1.0 mass section more preferably. However, since it will be hard coming to apply chromate treatment liquid to homogeneity and workability will deteriorate if it adds superfluously, it is desirable to contain to the chromic-acid compound 1 mass section at a rate below the solid content 5.0 mass section in an oxide sol. They are below the 3.0 mass sections more preferably.

[0029] In addition, especially the class of metallic-oxide sol used for this invention is not limited, but can use the metallic-oxide sol of marketing, such as aluminum, Si, Ti, Sb, and Zr. You may use it independently or these oxide sols can also be used for arbitration combining two or more sorts. Also in this, the oxide sol of aluminum, Si, and Ti is most recommended in respect of the improvement operation in blackening resistance etc.

[0030] ** Contain a phosphoric acid in a close solution with a phosphoric-acid:chromic acid and the mass ratio of chromic-acid reduction object = 0.01-0.5:1. A phosphoric acid raises the adhesion of a chromate film and a plating layer, and is effective in improving corrosion resistance while it has the operation which etches a plating front face. In order to demonstrate such an operation effectively, it is desirable to contain a phosphoric acid at a rate more than the 0.01 mass section to the chromic-acid compound 1 mass section. It is more than the 0.05 mass section more preferably. However, if the addition of a phosphoric acid exceeds the 0.5 mass section to the chromic-acid compound 1 mass section, blackening resistance and a sex with a crack-proof will deteriorate, and commodity value will fall. The etching operation by the phosphoric acid becomes superfluous, and the reason is considered with since it has a bad influence on blackening resistance or a sex with a crack-proof. It is below the 0.1 mass section more preferably.

[0031] In addition, it is not limited especially about the class of phosphoric acid used for this invention, for example, orthophosphoric acid, a pyrophosphoric acid, a metaphosphoric acid, condensed phosphoric acid, etc. are mentioned. These may be used independently, two or more sorts may be used together, and especially the combination is not limited.

[0032] Especially the method of processing the above-mentioned chromate treatment liquid on the front face of a plating steel plate is not limited, but can adopt approaches usually used, such as an approach of giving a roll diaphragm after a spray or immersion, the method of application by the roll coater, and the approach of drying after a spray. Furthermore, a further organic and/or inorganic resin coat may be formed on a chromate film for the purpose of improvement in the engine performance, such as much more corrosion resistance, reduction of Elution Cr, etc.

[0033] in addition, although it have a description at the point of omit pretreatment perform pretreatment in advance of chromate treatment, in order it obtain a more excellent engine performance

conventionally from the viewpoint of a manufacture increase in efficiency, the approach of this invention be the range which spoil the operation by this invention, and carry out conditioning with the solution which contain the organic acid salt and the inorganic acid salt of heavy metal, such as nickel, Fe, and Co, of predetermined concentration at a chromate treatment front. If it subsequently specifically processes with the organic-acid salt content chromate treatment liquid of Co after processing with the organic-acid salt content solution of nickel as pretreatment, improvement in a property of blackening resistance etc. can be aimed at further.

[0034] Based on an example, this invention is explained in full detail below. However, the following example does not restrict this invention and all the things done for modification implementation in the range which does not deviate from before and the after-mentioned meaning are included by the technical range of this invention.

[0035]

[Example] After manufacturing the various samples shown in Table 1 - 4 on condition that the following, it evaluated about the following parameters. In addition, the element coating weight in a steel plate asked for the mass ratio of each element by performing ICP analysis (SPS1500VR made from the SEIKO electronic industry being used), after dissolving the plate front face of 220x300mm size.

(1) Negative : 5%aluminum content melting zinc system plating steel plate (Zn coating weight: 60 g/m2)

(2) Chromate treatment : 10-50g [l.] CrO₃ After being immersed into content clo mate liquid, the roll diaphragm was given and it dried.

[0036] (3) Test method : after starting ** corrosion resistance test each sample in the size of 70x150mm angle, the salt spray test was performed according to JIS Z2371. Evaluation of a corrosion resistance test was performed by measuring the white rust incidence rate at the time of 120 hours passing after test initiation.

O Less than [1% ** of 1% / of :generating / white rust / or less **:generating / white rust / - 5%] x : after starting a sample in the same size as the case of the 5% ** ** blackening resistance test above-mentioned corrosion resistance test of white rust generating, it held under 50 degrees C and conditions of 98% of relative humidity for 96 hours. The color tone of a sample and viewing which were kept within the dryer for 96 hours compared the color tone of this sample, and the following criterion estimated it.

O : [0037] in which x:black discoloration in which **:black discoloration in which black discoloration is not accepted is accepted slightly is accepted ** The sample started in 40x250mm size of sex test with a crack-proof was inserted by the 1.5t load using the tool which has the touch area of 50x100mm.

Subsequently, after moving a sample in the condition as it is, the glossiness and extent which gets damaged on the front face of a sample were observed visually, and the following criteria estimated.

O : get damaged and it is sexual extent smallness (the abrasion generating part on the front face of a sample is less than 30 percent).

x: Get damaged and it is a sexual extent size (the abrasion generating part on the front face of a sample is 30 percent or more).

** After manufacturing Cr elution sex-test plating steel plate, it was immersed in ebullition underwater for 1 minute using the sample at the time of 72 hours passing. By measuring the amount of Cr(s) before and behind immersion, the rate of elution Cr was computed and the following criteria estimated.

O 30% ** of rates of 30% [of rates of :Cr elution] or less x:Cr elution [0038] These results were written together to Table 1 - 4. First, Table 1 shows the result of having examined the usefulness and its optimum addition of an organic-acid salt of Co added in clo mate liquid, and/or nickel.

[0039]

[Table 1]

	Cr 付着量	加減 還元物 含有率 (%)	金属Co, Ni付 着量/金属クロム 付着量比	酸化物ゾル /全クロム 酸添加比	りん酸/全 クロム酸添 加比	耐食性	耐黒 変性	溶出 クロム	耐疵つ き性	その他	総合 評価
1	45	23	a 0.2	—	—	○	○	○	○	—	○
2	121	15	b 0.3	—	—	○	○	○	○	—	○
3	25	31	a 0.05	e 1.2	—	○	○	○	○	—	○
4	20	18	a 0.15	—	h 0.3	○	○	○	○	—	○
5	12	11	a 0.02	e 0.5	h 0.02	○	○	○	○	—	○
6	32	26	a 0.3	f 2.2	i 0.02	○	○	○	○	—	○
7	57	43	b 0.2	e 4.3	h 0.1	○	○	○	○	—	○
8	142	13	b 0.01	f 0.6	h 0.01	○	○	○	○	—	○
9	140	47	b 0.02	f 0.5	i 0.01	○	○	○	○	—	○
10	145	48	a 0.01	f 4.7	h 0.02	○	○	○	○	—	○
11	148	46	b 0.02	e 4.8	h 0.4	○	○	○	○	—	○
12	146	48	a 0.5	f 4.8	i 0.4	○	○	○	○	—	○
13	48	26	j 0.4	e 3.2	h 0.2	○	○	○	○	—	○
14	140	48	0	f 0.4	i 0.2	×	△	○	○	—	×
15	146	32	a 0.008	e 0.4	h 0.4	△	△	○	○	—	×
16	120	30	c 0.4	e 0.3	h 0.4	×	×	○	×	—	×
17	61	23	d 0.2	e 1.5	i 0.3	○	△	○	○	—	×
18	30	42	c 0.1	f 2.1	i 0.2	△	×	○	×	—	×
19	41	16	b 0.7	g 1.1	h 0.3	○	○	○	○	コスト高い	×

a: 酢酸Co b: 蟻酸Ni c: 硫酸Ni d: 酢酸Mn
e: シリカゾル f: アルミナゾル g: チタニアゾル
h: 縮合りん酸 i: オルトりん酸 j: シュウ酸Na

[0040] No.1-13 are the example which carried out the amount addition of optima of the organic-acid salt of Co and/or nickel, and the good result is obtained also in which parameter. On the other hand, No.14 are an example which does not contain the organic-acid salt of Co and/or nickel in clo mate liquid, and are inferior to corrosion resistance. The contents of the organic-acid salt of Co and/or nickel are few examples, and are inferior to corrosion resistance and blackening resistance in No.15.

[0041] No.16 and No.18 are the examples which used the inorganic-acid salt of nickel, and are inferior to all the properties of corrosion resistance, blackening resistance, and a sex with a crack-proof. No.17 are the example which used the acetic acid Mn, and are inferior to blackening resistance. No.19 are an example with many contents of the organic-acid salt of Co and/or nickel, and an improvement operation of corrosion resistance, blackening resistance, etc. is saturated, and they cause cost quantity.

[0042] Next, Table 2 investigates the effect of the corrosion resistance on [at the time of changing Cr coating weight and the content of a chromic-acid reduction object] etc.

[0043]

[Table 2]

	Cr 付着量	加減 還元物 含有率 (%)	金属Co, Ni付 着量/金属クロム 付着量比	酸化物ゾル /全クロム 酸添加比	りん酸/全 クロム酸添 加比	耐食性	耐黒 変性	溶出 クロム	耐疵つ き性	その他	総合 評価
20	6	43	a 0.3	e 0.6	h 0.3	×	○	○	○	—	×
21	156	44	b 0.2	e 0.5	i 0.2	○	○	○	○	コスト高い	×
22	14	0	b 0.1	f 0.7	h 0.4	○	○	×	○	—	×
23	35	8	b 0.3	e 0.8	i 0.3	△	○	×	○	—	×
24	22	55	b 0.5	f 0.5	h 0.3	×	○	○	○	—	×

a: 酢酸Co b: 蟻酸Ni
e: シリカゾル f: アルミナゾル
h: 縮合りん酸 i: オルトりん酸

[0044] No.1-13 shown in said table 1 are an example with which are satisfied of the desirable requirements for this invention, and, in any case, the good result was obtained in all the evaluation criteria of corrosion resistance, blackening resistance, a sex with a crack-proof, and Elution Cr.

[0045] On the other hand, Cr coating weight is few examples and is inferior to corrosion resistance in No.20. No.21 are an example with much Cr coating weight, and effectiveness, such as corrosion resistance, is saturated and causes the rise of cost. No.22 are an example which does not add a chromic-acid reduction object, and its rate of Cr elution increases.

[0046] Chromic-acid reduction objects are few examples, Cr becomes easy to be eluted and clo mate unevenness produces No.23. No.24 are an example with many chromic-acid reduction objects, and are inferior to corrosion resistance. Next, Table 3 shows the result of having examined the addition effectiveness of an oxide sol.

[0047]

[Table 3]

	Cr 付着量	クロム酸還元物 含有率 (%)	金属Co, Ni付 着量/金属クロム 付着量比	酸化物ゾル /全クロム 酸添加比	りん酸/全 クロム酸添 加比	耐食性	耐黒 変性	溶出 クロム	耐疵つ き性	その他	総合 評価
25	12	40	b 0.4	f 5.5	i 0.4	—	—	—	—	ハジキ発生	×
26	22	18	b 0.3	e 0.4	i 0.2	△	○	○	○	—	×

b : 硫酸Ni e : シリカゾル
f : アルミナゾル i : オルトりん酸

[0048] No.3 shown in said table 1, and 5-13 are examples with which the addition of an oxide sol is satisfied of the desirable requirements for this invention, and the result with any good evaluation criteria is obtained. On the other hand, No.25 are an example with many additions of an oxide sol, and HAJIKI has generated them in a production process. The additions of an oxide sol are few examples and No.26 have little corrosion-resistant improvement effectiveness. Finally, Table 4 shows the result of having examined the addition effectiveness of a phosphoric acid.

[0049]

[Table 4]

	Cr 付着量	クロム酸還元物 含有率 (%)	金属Co, Ni付 着量/金属クロム 付着量比	酸化物ゾル /全クロム 酸添加比	りん酸/全 クロム酸添 加比	耐食性	耐黒 変性	溶出 クロム	耐疵つ き性	その他	総合 評価
27	28	42	b 0.1	e 1.4	h 0.005	△	△	○	○	—	×
28	57	40	a 0.3	f 4.2	i 0.8	○	×	○	×	—	×

a : 酢酸Co b : 硫酸Ni
e : シリカゾル f : アルミナゾル
h : 縮合りん酸 i : オルトりん酸

[0050] No.4-13 shown in said table 1 are an example with which the addition of a phosphoric acid is satisfied of the desirable requirements for this invention, and the result with any good evaluation criteria is obtained. On the other hand, the additions of a phosphoric acid are few examples and No.27 have little corrosion-resistant improvement effectiveness and improvement effectiveness in blackening resistance. No.28 are an example with many additions of a phosphoric acid, and blackening resistance and a sex with a crack-proof fall.

[0051]

[Effect of the Invention] Since this invention method is constituted as mentioned above, in addition to both the properties of corrosion resistance and blackening resistance, the melting zinc system plating steel plate which was further excellent in the sex with a crack-proof can be manufactured efficiently, without performing special processing of pretreatment etc.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-195062

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 22/27			C 2 3 C 22/27	
2/06			2/06	
2/26			2/26	
28/00			28/00	C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-6671	(71) 出願人	000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月18日	(72) 発明者	小林 卓也 兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所加古川製鉄所内
		(72) 発明者	中元 忠繁 兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所加古川製鉄所内
		(72) 発明者	梶田 富男 兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所加古川製鉄所内
		(74) 代理人	弁理士 植木 久一

(54) 【発明の名称】 耐食性、耐黒変性および耐疵つき性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐食性、耐黒変性および耐疵つき性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板を、前処理などの特別な処理を施すことなく効率良く製造する方法を提供する。

【解決手段】 溶融亜鉛系めっき鋼板の上にクロメート被膜が施されためっき鋼板を製造する方法であって、該めっき鋼板の表面を、Co及び/又はNiの有機酸塩を少なくとも1種含有するクロメート溶液で処理する方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶融亜鉛系めっき鋼板の上にクロメート被膜が施されためっき鋼板を製造する方法であって、該めっき鋼板の表面を、Co及び/又はNiの有機酸塩を少なくとも1種含有するクロメート溶液で処理することにより、耐食性、耐黒変性および耐疵つき性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板を製造することを特徴とする溶融亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

【請求項2】 前記溶融亜鉛系めっき鋼板のめっき層は、Alを4質量%以上含有するものである請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 クロメート被膜中の金属Cr:10~150mg/m²、並びにクロメート被膜中の全Cr付着量(金属Cr換算):金属Co量及び/又は金属Ni量=1:0.01~0.5の質量比を満足する請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 前記有機酸塩中の有機酸は、シュウ酸、ギ酸または酢酸である請求項1~3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 前記クロメート溶液中に、クロム酸還元物を、クロム酸およびクロム酸還元物の合計量に対して10~50質量%の割合で含有する請求項1~4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 前記クロメート溶液中の有機酸塩濃度は0.1~25g/リットルである請求項1~5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 更に、前記クロメート溶液中に、固形分として少なくとも1種の金属酸化物ソルを、該金属酸化物ソル:クロム酸およびクロム酸還元物=0.5~5.0:1の質量比で含有する請求項1~6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】 更に、前記クロメート溶液中に、リン酸を、リン酸:クロム酸およびクロム酸還元物=0.01~0.5:1の質量比で含有する請求項1~7のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は溶融亜鉛系めっき鋼板の製造方法に関するものであり、詳細には、前処理などの特別な処置を施すこと無しに、耐食性、耐黒変性および耐疵つき性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板を効率よく製造することのできる方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】溶融亜鉛系めっき鋼板のなかでも特にAlを4質量%以上含有する亜鉛系めっき鋼板は、その歴史は比較的浅いものの、優れた耐食性を有することから建設分野や家電分野等に普及しており、その用途も多様化しつつある。そして、更なる耐食性の向上を目的として、上記溶融亜鉛系めっき鋼板の表面に、クロメート処理等の化成処理を施す方法が採用されている。しかしな

がら、クロメート処理を施した溶融亜鉛系めっき鋼板を高温多湿下で一定期間保管すると、鋼板がむら状に黒く変色する現象が見られる。この現象は、溶融亜鉛系めっき鋼板にクロメート処理を施した場合に通常見られるものであるが、特に、めっき層中のAl含有量が多くなった場合に顕著に見られ、めっき鋼板の外観が著しく変色して黒色化することが知られている。

【0003】上記溶融亜鉛系めっき鋼板を使用するに当たっては、今までは、該鋼板に更に塗装を施していたが、用途の拡大に伴って、塗装することなく裸のまま使用することが増えつつある。従って、無塗装下における耐食性や耐黒変性に対する品質要求が一段と厳しく要求されるようになってきた。

【0004】このうち耐黒変性を高める方法としては、例えば以下の様な多くの技術が提案されている。

①溶融亜鉛系めっき鋼板を、Niイオン及び/又はCoイオンを含有する溶液で予め処理してからクロメート処理を施す方法(特開昭59-177381号)。

②亜鉛または亜鉛系合金の表面にクロメート処理を施すのに先立ち、Feイオン、Niイオン、Coイオンの少なくとも1種を含有するpH5~9の溶液で処理する方法(特公平7-74461号)。

③溶融亜鉛系めっき鋼板にスキンパス圧延等の機械的処理加工を施した後、加熱処理し、次いでクロメート処理を施す方法(特開昭55-131178号)。

④溶融亜鉛系めっき表面をアルカリ水溶液で洗浄した後、Niイオン含有水溶液で処理し、次いでクロメート処理を施す方法(特開昭61-110777号)。

⑤溶融亜鉛めっき鋼板をブラスト処理してからクロメート処理を施す方法(特開昭63-166974号)。

【0005】しかしながら、これら①~⑤の方法は、いずれも耐黒変性を高める為に、クロメート処理の前に、所定の溶液で処理したり加熱処理やブラスト処理を施す等の前処理が必要である。従って、めっき鋼板の製造工程中には、この様な前処理を行う為の設備が新たに必要となり、製造効率が極めて悪い。

【0006】また、上記①や②の方法は、クロメート処理を施す前の前処理溶液中にNiやCo等を添加することによって耐黒変性の向上を図るものである。これら金属の添加による耐黒変性向上作用については、上記①の公報中に記載されている通りであるが、要するに、めっき表面に生じた活性点に、CoまたはNiが金属または酸化物の形で析出することによりめっき表面の活性度が低下し、その結果、局部電池に基づく腐食の進行を抑制し得るものと考えられる。しかしながら、この方法で推奨される強酸性下(pH1~4)または強アルカリ性下(pH11~13.5)のNi/Co含有溶液で前処理すると、最表層の酸化皮膜が激しくエッチングされるので、たとえ耐黒変性は向上したとしても耐食性は著しく劣化してしまうことが分かった。

【0007】更に、上記②の方法では、pH5～9で前処理を行っているので、上記①の方法で見られるエッチングの問題は生じないが、前述した様に、前処理を施すための新規な設備が別途必要であるという問題がある。

【0008】一方、熔融亜鉛系めっき鋼板における耐食性の向上を目的として、特開昭57-174469号公報には、無水クロム酸、無機酸のC o塩、シリカゾル、リン酸、フッ素化合物を含有するクロメート処理液でめっき鋼板を表面処理する方法が提案されている。しかしながら、クロメート処理液中に添加されるフッ素化合物は、めっき最表層に生じた酸化物層を激しくエッチングする為、耐食性は向上するとしても耐黒変性が低下するという問題がある。

【0009】同様に、特開昭56-69377号公報には、亜鉛表面を、予めNi、Co、Feの少なくとも1種を含有する酸性水溶液で処理した後、クロメート処理することにより、塗膜密着性と塗装後成形品の耐食性を改善する方法が提案されている。この方法によれば耐食性を向上し得るが、クロメート処理する前に酸性水溶液で別途処理する必要があり、製造効率および設備上の問題がある。更に、この方法では耐黒変性については全く考慮されていない。

【0010】この様に、上述した方法は、いずれも耐食性および耐黒変性の両特性を具備しためっき鋼板を効率よく製造する方法であるとは言えない。更に、上記従来技術では、耐食性や耐黒変性のいずれか一方は向上する反面、めっき層表面の酸化物層が激しくエッチングされてしまうという欠点があったが、この様な不都合をも回避することのできる方法が切望されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に着目してなされたものであり、その目的は、耐食性および耐黒変性の両特性に加えて、更に耐疵つき性に優れた熔融亜鉛系めっき鋼板を、前処理などの特別な処理を施すことなく効率良く製造することのできる方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決し得た本発明の製造方法とは、熔融亜鉛系めっき鋼板の上にクロメート被膜が施されためっき鋼板を製造する方法であって、該めっき鋼板の表面を、Co及び/又はNiの有機酸塩を少なくとも1種含有するクロメート溶液で処理することにより、耐食性、耐黒変性および耐疵つき性に優れためっき鋼板を製造するところに要旨を有するものである。

【0013】これらの諸特性を更に向上させるには、以下の要件を具備することが好ましい。

①めっき層中にAlを4質量%以上含有させる。

②クロメート被膜中の金属Cr: 10～150mg/m²、並びにクロメート被膜中の全Cr付着量(金属Cr

換算): 金属Co量及び/又は金属Ni量=1:0.01～0.5の質量比とする。

③有機酸塩中の有機酸をシュウ酸、ギ酸または酢酸とする。

④クロメート溶液中に、クロム酸還元物を、クロム酸およびクロム酸還元物の合計量に対して10～50質量%の割合で含有させる。

⑤クロメート溶液中の有機酸塩濃度を0.1～25g/リットルとする。

⑥更に、クロメート溶液中に、固形分として少なくとも1種の金属酸化物ゾルを、該金属酸化物ゾル:クロム酸およびクロム酸還元物=0.5～5.0:1の質量比で含有する。

⑦更に、前記クロメート溶液中に、リン酸を、リン酸:クロム酸およびクロム酸還元物=0.01～0.5:1の質量比で含有する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、Co及び/又はNiの有機酸塩を少なくとも1種含有するクロメート溶液でめっき鋼板を処理すれば、クロメート処理を施す前に予備処理を施さなくとも、長期間にわたって耐食性および耐黒変性の向上を図ることができ、製造効率の向上が得られると共に、従来技術からは全く予想されなかった耐疵つき性向上の効果も得られることを見出し、本発明を完成したのである。

【0015】以下、本発明の製造方法をその製造工程に即して説明していく。まず、その原板となる熔融亜鉛系めっき鋼板は、亜鉛めっき鋼板および亜鉛系めっき鋼板のいずれも用いることができるが、特に優れた耐食性を得るという観点から、めっき層中にAlを4質量%以上含有する亜鉛系めっき鋼板の使用が推奨される。Al以外の元素に関しては特に限定されず、例えばPb、Mg、Nbなどが挙げられる。これらの元素添加量は合計で0.1質量%以下であることが好ましく、この範囲内であれば、本発明で目的とするところの耐食性や耐黒変性等に悪影響を及ぼさない。本発明に用いられる熔融亜鉛系めっき鋼板の具体例としては、5質量%のAlを含有するガルファン、55質量%のAlを含有するガルバリウム等が挙げられる。

【0016】次に、上記めっき鋼板の表面にクロメート処理液を施す。このクロメート処理液は、めっき鋼板の耐食性、耐黒変性および耐疵つき性を向上させるのに特に有用であり、本発明では、製造効率の観点から、めっき鋼板の表面に、直接クロメート処理液を施しても上述した優れた諸特性が得られる様、その組成を特定した点に最大の特徴を有するものである。

【0017】本発明に用いられるクロメート処理液は、主成分としてクロム酸およびクロム酸還元物を含有すると共に、Co及び/又はNiの有機酸塩を少なくとも1

種含有する。

【0018】このうち、クロム酸還元物は、クロム酸およびクロム酸還元物（以下、これらをまとめてクロム酸化合物と呼ぶ場合がある）の合計量に対して10～50質量%の割合で含有することが好ましい。クロム酸還元物の含有率は、Crの溶出性や耐食性に大きな影響を及ぼすものであり、その割合が10質量%未満では、クロメート皮膜中に存在するCrの大部分が可溶性Crとなり、高湿度下では、この可溶性Crが溶出してクロメートむら等を生じて外観に悪影響を及ぼしてしまう。より好ましくは20質量%以上である。一方、クロム酸還元物の含有率が50質量%を超えると、クロメート皮膜中に安定なCr₂O₃が多量に生成し、自己修復作用を有する可溶性Crの割合が少なくなる為、耐食性が劣化する。より好ましくは40質量%以下である。

【0019】また、本発明ではクロメート処理液中にCo及び/又はNiの有機酸塩を添加する点に最大の特徴を有するものであり、これによって、溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性を飛躍的に向上させると共に耐黒変性も向上させ、同時に耐疵つき性も改善し得るのである。

【0020】この様に、本発明ではCo及び/又はNiの有機酸塩を用いた点に特徴があり、これらの無機酸塩を使用した場合には十分な効果が得られない。その理由は明らかではないが、例えば耐食性の場合を考えると、無機酸塩を使用すると、クロメート処理液中に添加する上記クロム酸化合物や、必要に応じて添加される金属酸化物ゾルやリン酸（後記する）の結合、或いはこれら相互の結合が切断されてしまい、耐食性向上作用を著しく低下させると考えられる。これに対して、本発明の様に上記金属の有機酸塩を使用する場合には、これらの結合が一層強化される為、耐食性を著しく向上し得ると考えられる。

【0021】また、Co及び/又はNiの有機酸塩を添加することにより耐黒変性が向上する理由としては、無機酸塩ではエッチング作用が強すぎる為、めっき層最表面の酸化物層までもエッチングされてしまい耐黒変性が低下するのに対し、有機酸塩では、無機酸塩に比較するとエッチング作用は弱く、従って、過度のエッチング作用に基づく耐黒変性の低下を防止し得ると共に、耐疵つき性の著しい改善も図れるものと考えられる。

【0022】更に、本発明では、従来、耐食性等に効果の認められた重金属のうち、特にCoやNiを選択している。これらのイオンは、めっき表面に存在する活性点に吸着して活性化を抑制する為、クロメート処理による反応をめっき層全体に均一に進行させることができると考えられる。この吸着作用の最も大きい元素がCo、Niであり、他の金属元素を用いた場合には、耐食性や耐黒変性の点で劣る。

【0023】この様な作用を有効に発揮し得る上記Co及び/又はNiの有機酸濃度は、クロメート処理液中、

0.1～25g/リットルであることが好ましい。この有機酸濃度が0.1g/リットル未満では、耐食性および耐黒変性に対する十分な効果が得られない。より好ましい下限値は0.5g/リットルである。一方、その上限が25g/リットルを超えて添加しても効果が飽和し、経済的に無駄である。上記効果および経済性を考慮した最適な上限値は15g/リットルである。

【0024】また、上記有機酸塩中の有機酸としては特に限定されず、辛酸、グルコン酸、酢酸、シュウ酸、安息香酸などが挙げられる。そのなかでも、耐食性、耐黒変性および耐疵つき性の向上を図る意味で推奨されるのは、辛酸、酢酸、シュウ酸である。この様な有機酸塩は単独で使用しても良いし、或いは2種以上を併用しても良い。

【0025】上記Co及び/又はNiの添加量は、耐食性、耐黒変性、耐疵つき性の改善効果を有効に発揮させるべく、クロメート被膜中の全Cr付着量（金属Cr換算）：金属Co量及び/又は金属Ni量＝1：0.01以上の質量比とすることが好ましい。より好ましくは1：0.05以上である。一方、その割合が1：0.5を超えて添加しても、上記諸特性の向上作用は飽和してしまい、コストが高つくだけで経済的に無駄である。より好ましくは1：0.2以下である。

【0026】また、クロメート被膜中のCr含有量は、金属Crに換算して10～150mg/m²が好ましい。Cr含有量が10mg/m²未満では耐食性に劣り、白錆が容易に発生する為好ましくない。より好ましくは20mg/m²以上である。一方、Cr含有量が150mg/m²を超えて添加しても、その効果が飽和してしまい、コスト上昇を招く他、所望のCr含有量を得る為に製造ライン速度を低下させる必要がある等の不具合を生じる。より好ましくは50mg/m²以下である。

【0027】本発明では、この様な組成を有するクロメート処理液をめっき鋼板の表面に施しているため、クロメート層全体にCoやNiの有機酸塩が存在し、その結果、めっき鋼板製造後長時間が経過した場合でも、クロメート被膜中にCoやNiが拡散し得る為、耐黒変性等の諸特性を長期間持続させることが可能となる。これに対して、クロメート処理を施す前にCo/Ni含有溶液で予め処理する従来法では、耐黒変性等の向上に有効なCoやNiは、めっき層最表面とクロメート層の界面近くのみ存在するので、容易に消費されてしまい、長期間にわたって耐黒変性等の特性を維持することは不可能である。本発明は、基本的に、上記組成よりなるクロメート処理液を用いるものであるが、より優れた性能を得る為に、更に以下の成分を含有させることが好ましい。

【0028】①クロメート溶液中に、固形分として少なくとも1種の金属酸化物ゾルを、該金属酸化物ゾル：クロム酸およびクロム酸還元物＝0.5～5.0：1の質

量比で含有する。クロメート処理液中に金属酸化物ゾルを含有すると、クロメート皮膜の膜厚が増大し、耐食性を一層向上させる効果を有すると共に、加工の際、物理的な衝撃を受けた場合にクロメート皮膜が被る損傷を軽減させることができるので、成形後の耐食性を更に向上させることができる。このような作用を有効に発揮させるには、クロム酸化合物1質量部に対して酸化物ゾル中の固形分を0.5質量部以上の割合で含有することが好ましい。より好ましくは1.0質量部以上である。しかしながら、過剰に添加するとクロメート処理液を均一に塗布し難くなり、作業性が劣化するので、クロム酸化合物1質量部に対して酸化物ゾル中の固形分5.0質量部以下の割合で含有することが好ましい。より好ましくは3.0質量部以下である。

【0029】尚本発明に用いられる金属酸化物ゾルの種類は特に限定されず、Al、Si、Ti、Sb、Zrなどの市販の金属酸化物ゾルを用いることができる。これらの酸化物ゾルは、単独で使用しても良いし、或いは2種以上を任意に組合せて使用することも可能である。このなかでも、耐黒変性向上作用等の点で最も推奨されるのは、Al、Si、Tiの酸化物ゾルである。

【0030】②クロメート溶液中に、リン酸を、リン酸：クロム酸およびクロム酸還元物＝0.01～0.5：1の質量比で含有する。リン酸は、めっき表面をエッチングする作用を有すると共に、クロメート皮膜とめっき層の密着性を向上させ、耐食性を改善する効果がある。このような作用を有効に発揮させるには、クロム酸化合物1質量部に対してリン酸を0.01質量部以上の割合で含有することが好ましい。より好ましくは0.05質量部以上である。しかしながら、リン酸の添加量がクロム酸化合物1質量部に対して0.5質量部を超えると耐黒変性や耐疵つき性が劣化し、商品価値が低下する。その理由は、リン酸によるエッチング作用が過剰となり、耐黒変性や耐疵つき性に悪影響を及ぼすからと考えられる。より好ましくは0.1質量部以下である。

【0031】尚、本発明に用いられるリン酸の種類については特に限定されず、例えばオルトリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、縮合リン酸等が挙げられる。これらは、単独で使用しても良いし、或いは2種以上を併用しても良く、またその組合せは特に限定されない。

【0032】上記クロメート処理液をめっき鋼板の表面に処理する方法は特に限定されず、スプレー後あるいは浸漬後にロール絞りを施す方法、ロールコートによる塗布方法、スプレー後に乾燥する方法など、通常用いられる方法を採用し得る。また、更に一層の耐食性等の性能向上や溶出Crの低減などを目的として、クロメート皮膜の上に、更に有機及び／又は無機の樹脂皮膜を形成しても良い。

【0033】尚、本発明の方法は、製造効率化の観点から、従来、クロメート処理に先だて行われていた前処

理を省略し得る点に特徴を有するものであるが、より優れた性能を得る為に、本発明による作用を損なわない範囲で、クロメート処理の前に所定濃度の重金属（Ni、Fe、Co等）の有機酸塩や無機酸塩を含有する溶液で予備処理しても構わない。具体的には、例えば前処理としてNiの有機酸塩含有溶液で処理した後、次いでCoの有機酸塩含有クロメート処理液で処理すれば、耐黒変性等の特性向上を更に図ることができる。

【0034】以下実施例に基づいて本発明を詳述する。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。

【0035】

【実施例】下記の条件にて、表1～表4に示す種々のサンプルを製造した後、以下の測定項目について評価を行った。尚、鋼板中の元素付着量は、220×300mmサイズの板表面を溶解した後、ICP分析（セイコー電子工業製のSPS1500VRを使用）を行うことにより各元素の質量比を求めた。

(1) 原板：5%Al含有溶融亜鉛めっき鋼板（Zn付着量：60g/m²）

(2) クロメート処理：10～50g/リットルのCrO₃、含有クロメート液中に浸漬した後、ロール絞りを施し乾燥した。

【0036】(3) 試験方法：

①耐食性試験

各サンプルを70×150mm角のサイズに切り出した後、JIS Z 2371に準じて塩水噴霧試験を行った。耐食性試験の評価は、試験開始後120時間経過した時点における白錆発生率を測定することにより行った。

○：白錆発生1%以下

△：白錆発生1%超～5%以下

×：白錆発生5%超

②耐黒変性試験

上記耐食性試験の場合と同じサイズにサンプルを切り出した後、50℃、相対湿度98%の条件下にて96時間保持した。このサンプルの色調を、乾燥機内で96時間保管したサンプルの色調と目視にて比較し、下記の判定基準にて評価した。

○：黒変が認められない

△：黒変がわずかに認められる

×：黒変が認められる

【0037】③耐疵つき性試験

40×250mmサイズに切り出したサンプルを、50×100mmの接触面積を有する工具を用い、1.5トンの荷重ではさみつけた。次いで、そのままの状態でサンプルを移動させた後、サンプル表面の光沢度および疵付きの程度を目視にて観察し、以下の判定基準にて評価した。

○：疵つき性の程度小（サンプル表面の擦り疵発生部分が3割未満）

×：疵つき性の程度大（サンプル表面の擦り疵発生部分が3割以上）

④Cr溶出性試験

めっき銅板を製造してから72時間経過した時点のサンプルを用い、沸騰水中に1分間浸漬した。浸漬前後のCr量を測定することにより溶出Cr率を算出し、以下の判定基準にて評価した。

*

*○：Cr溶出率30%以下

×：Cr溶出率30%超

【0038】これらの結果を表1～表4に併記した。まず、表1は、クロメート液中に添加するCo及び/又はNiの有機酸塩の有用性およびその至適添加量を検討した結果を示すものである。

【0039】

【表1】

	Cr 付着量	知A酸 還元物 含有率 (%)	金属Co, Ni付 着量/金属クロム 付着量比	酸化物ゾル /全クロム 酸添加比	りん酸/全 クロム酸添 加比	耐食性	耐黒 変性	溶出 クロム	耐疵つ き性	その他	総合 評価
1	45	23	a 0.2	—	—	○	○	○	○	—	○
2	121	15	b 0.3	—	—	○	○	○	○	—	○
3	25	31	a 0.05	e 1.2	—	○	○	○	○	—	○
4	20	18	a 0.15	—	h 0.3	○	○	○	○	—	○
5	12	11	a 0.02	e 0.5	h 0.02	○	○	○	○	—	○
6	32	26	a 0.3	f 2.2	i 0.02	○	○	○	○	—	○
7	57	43	b 0.2	e 4.3	h 0.1	○	○	○	○	—	○
8	142	13	b 0.01	f 0.6	h 0.01	○	○	○	○	—	○
9	140	47	b 0.02	f 0.5	i 0.01	○	○	○	○	—	○
10	145	48	a 0.01	f 4.7	h 0.02	○	○	○	○	—	○
11	148	46	b 0.02	e 4.8	h 0.4	○	○	○	○	—	○
12	146	48	a 0.5	f 4.8	i 0.4	○	○	○	○	—	○
13	48	26	j 0.4	e 3.2	h 0.2	○	○	○	○	—	○
14	140	48	0	f 0.4	i 0.2	×	△	○	○	—	×
15	146	32	a 0.008	e 0.4	h 0.4	△	△	○	○	—	×
16	120	30	c 0.4	e 0.3	h 0.4	×	×	○	×	—	×
17	61	23	d 0.2	e 1.5	i 0.3	○	△	○	×	—	×
18	30	42	c 0.1	f 2.1	i 0.2	△	×	○	×	—	×
19	41	16	b 0.7	g 1.1	h 0.3	○	○	○	○	コスト高い	×

a：酢酸Co b：蟻酸Ni c：炭酸Ni d：酢酸Mn

e：シリカゾル f：アルミナゾル g：チタニアゾル

h：縮合りん酸 i：オルトリン酸 j：シュウ酸Na

【0040】No.1～13は、Co及び/又はNiの有機酸塩を至適量添加した例であり、いずれの測定項目においても良好な結果が得られている。これに対して、No.14はクロメート液中にCo及び/又はNiの有機酸塩を含有しない例であり、耐食性に劣る。No.15は、Co及び/又はNiの有機酸塩の含有量が少ない例であり、耐食性および耐黒変性に劣る。

【0041】No.16およびNo.18は、Niの無機酸塩を用いた例であり、耐食性、耐黒変性および耐疵つき※

※性の全ての特性に劣る。No.17は、酢酸Mnを用いた例であり、耐黒変性に劣る。No.19は、Co及び/又はNiの有機酸塩の含有量が多い例であり、耐食性や耐黒変性等の向上作用が飽和し、コスト高を招く。

【0042】次に、表2は、Cr付着量やクロム酸還元物の含有率を変化させた場合における耐食性等への影響を調べたものである。

【0043】

【表2】

	Cr 付着量	知A酸 還元物 含有率 (%)	金属Co, Ni付 着量/金属クロム 付着量比	酸化物ゾル /全クロム 酸添加比	りん酸/全 クロム酸添 加比	耐食性	耐黒 変性	溶出 クロム	耐疵つ き性	その他	総合 評価
20	6	43	a 0.3	e 0.6	h 0.3	×	○	○	○	—	×
21	156	44	b 0.2	e 0.5	i 0.2	○	○	○	○	コスト高い	×
22	14	0	b 0.1	f 0.7	h 0.4	○	○	×	○	—	×
23	35	8	b 0.3	e 0.8	i 0.3	△	○	×	○	—	×
24	22	55	b 0.5	f 0.5	h 0.3	×	○	○	○	—	×

a：酢酸Co b：蟻酸Ni

e：シリカゾル f：アルミナゾル

h：縮合りん酸 i：オルトリン酸

【0044】前記表1に示すNo.1～13は、本発明の好ましい要件を満足する例であり、いずれの場合も、耐

食性、耐黒変性、耐疵つき性および溶出Crの全ての評価項目において良好な結果が得られた。

11

12

【0045】これに対して、No.20はCr付着量が少ない例であり、耐食性に劣る。No.21はCr付着量が多い例であり、耐食性などの効果は飽和してしまい、コストの上昇を招く。No.22はクロム酸還元物を添加しない例であり、Cr溶出率が多くなる。

【0046】No.23はクロム酸還元物が少ない例であ*

り、Crが溶出し易くなり、クロメートむらが生じる。No.24はクロム酸還元物が多い例であり、耐食性に劣る。次に、表3は、酸化物ゾルの添加効果を検討した結果を示すものである。

【0047】

【表3】

	Cr 付着量	加A酸 還元物 含有率 (%)	金属Co、Ni付 着量/金属クロム 付着量比	酸化物ゾル /全クロム 酸添加比	りん酸/全 クロム酸添 加比	耐食性	耐黒 変性	溶出 クロム	耐腐つ き性	その他	総合 評価
25	12	40	b 0.4	f 5.5	i 0.4	-	-	-	-	ハジキ発生	x
26	22	18	b 0.3	e 0.4	i 0.2	△	○	○	○	-	x

b: 硫酸Ni e: シリカゾル
f: アルミナゾル i: オルトりん酸

【0048】前記表1に示すNo.3、5～13は、酸化物ゾルの添加量が本発明の好ましい要件を満足する例であり、いずれの評価項目も良好な結果が得られている。これに対してNo.25は酸化物ゾルの添加量が多い例であり、製造工程中にハジキが発生してしまった。No.2※20

※6は、酸化物ゾルの添加量が少ない例であり、耐食性向上効果が少ない。最後に、表4は、リン酸の添加効果を検討した結果を示すものである。

【0049】

【表4】

	Cr 付着量	加A酸 還元物 含有率 (%)	金属Co、Ni付 着量/金属クロム 付着量比	酸化物ゾル /全クロム 酸添加比	りん酸/全 クロム酸添 加比	耐食性	耐黒 変性	溶出 クロム	耐腐つ き性	その他	総合 評価
27	28	42	b 0.1	e 1.4	h 0.006	△	△	○	○	-	x
28	57	40	a 0.3	f 4.2	i 0.3	○	x	○	x	-	x

a: 酢酸Co b: 硫酸Ni
e: シリカゾル f: アルミナゾル
h: 縮合りん酸 i: オルトりん酸

【0050】前記表1に示すNo.4～13は、リン酸の添加量が本発明の好ましい要件を満足する例であり、いずれの評価項目も良好な結果が得られている。これに対してNo.27は、リン酸の添加量が少ない例であり、耐食性向上効果および耐黒変性向上効果が少ない。No.28は、リン酸の添加量が多い例であり、耐黒変性および耐腐つき性が低下する。

【0051】

【発明の効果】本発明法は以上の様に構成されているので、耐食性および耐黒変性の両特性に加えて、更に耐腐つき性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板を、前処理などの特別な処理を施すことなく効率良く製造することができる。